

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60019156 A**

(43) Date of publication of application: **31.01.85**

(51) Int. Cl.

**G03G 9/10**

(21) Application number: **58126933**

(22) Date of filing: **14.07.83**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor: **WATANABE YOICHIRO  
ISODA TETSUO  
AOKI MITSUO  
NAKAYAMA NOBUHIRO**

(54) **SURFACE-COATED CARRIER FOR  
ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER**

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a high durability carrier not causing deterioration due to formation of spent toner by coating the surface of the core of a carrier with a mixture of a silane coupling agent and a silicone resin, and enhancing adhesion to the core material with the coating layer to prevent peeling.

CONSTITUTION: An inorganic carrier core material is coated with a coating material contg. a silicone resin and a silane coupling agent represented by formula I in which X is a hydrolyzable group, such as Cl, alkoxy, or acetoxy; Y is vinyl, methacryloyl, epoxy, amino, mercapto, or the like reacting with an org. matrix and R is 1W20C alkyl or alkylene. An amt. M of silane coupling agent to be added is decided so as to satisfy the conditions represented by the equation II in which C is the weight of the carrier (g); Sc is the surface area of the carrier m<sup>2</sup>/g; and Sm is the min. coating area of the silane m<sup>2</sup>/g. As a result, a high-durability carrier not forming a spent toner is obtained.

I  
Y R S i X

II  
M - C · S<sub>c</sub> / S<sub>m</sub>

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—19156

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 03 G 9/10

識別記号

庁内整理番号  
7265—2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)1月31日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 静電潜像現像剤用表面被覆キャリア

⑯ 発明者 青木三夫

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑰ 特 願 昭58—126933

⑱ 出 願 昭58(1983)7月14日

⑲ 発明者 渡辺陽一郎

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑳ 発明者 中山信広

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

㉑ 発明者 磯田哲夫

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

㉒ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号

㉓ 代理人 弁理士 小松秀岳 外1名

明 利 益

1. 発明の名称

静電潜像現像剤用表面被覆キャリア

2. 特許請求の範囲

表面にシリコン樹脂含有被覆膜を有する表面被覆キャリアであって、キャリア基材の表面にシランカップリング剤を含有する層が存在することを特徴とする静電潜像現像剤用キャリア。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

この発明は、乾式二成分現像剤に用いる表面被覆キャリアである。

従来技術

従来よりキャリア粒子とトナー粒子との混合物からなる所謂二成分系乾式現像剤はよく知られている。この二成分系乾式現像剤は、比較的大きなキャリア粒子表面上に微小なトナー粒子が兩粒子の摩擦により発生した電気力により保持されており、静電潜像に近接さ

れると静電潜像が形成する電界によるトナー粒子に対する該潜像方向への吸引力が、トナー粒子とキャリア粒子間の結合力に打ち勝ってトナー粒子は静電潜像上に吸引付着されて静電潜像が可視化されるものである。そして、現像剤は現像によって消費されたトナーを補充しながら反復使用される。

従って、キャリアは長期間の使用で、常にトナー粒子を所望とする極性で、且つ十分な帯電量に摩擦帯電しなければならない。しかしながら従来の現像剤は、粒子間の衝突又は粒子と現像機械との衝突等の機械的衝突又はこれらによる発熱でキャリア表面にトナー膜が形成され、所謂スベント化が生じ、キャリアの帯電特性が使用時間と共に低下し、現像剤全体を取換える必要が生じる。

このようなスベント化を防止するため、従来よりキャリア表面に種々の樹脂を被覆する方法が提案されているが、いまだ満足行くものは得られていない。例えば、ステレン・メ

タクリレート共重合体、スチレン重合体等の樹脂で被覆されたキャリアは、帯電特性は優れているが、表面の臨界表面張力が比較的高く、繰り返し複写するうちにやはりスベント化が起きる為、現像剤としての寿命がそれ程長くない。又、四フッ化エチレン重合体を被覆したキャリアは表面張力が低いためトナーのスベント化は起き難いが四フッ化エチレン重合体が摩擦帯電系列において最も負側に位置していることからトナーを負極性に帯電しようとする場合には用いることができない。また低表面張力を持つものとしてシリコン樹脂含有の被覆層で被覆したキャリアが提案されている。例えば、不飽和シリコン樹脂とオルガノシリコン、シラノール等をスチレン〜アクリル樹脂と混合してキャリア表面を被覆したもの（米国特許第 3562533号）：ポリフェニレン樹脂とオルガノシリコンターポリマー樹脂とで表面を被覆されたキャリア（米国特許第 3847127号）：スチレン〜ア

クリレート〜メタクリレート樹脂と、オルガノシラン、シラノール、シロキサン等で表面を被覆されたキャリア（米国特許第 3627522号）：シリコン樹脂と正帯電特性を有する窒素含有樹脂とを含有する被覆層で被覆されたキャリア（特開昭 55-127567号）：及び樹脂変性シリコン樹脂で表面を被覆されたキャリア（特開昭 55-157751号）等が挙げられる。

しかし、シリコン樹脂及びシリコン樹脂含有の被覆層は、表面張力が低いためトナーのスベント化は起きにくい、キャリア芯材との接着力も強くない。したがって、現像機械により加えられる摩擦力、衝撃力、剪断力等により被覆層が接着界面よりはがれ、帯電特性や電気抵抗が変化し、画像品質が低下してしまう。これは複写機が高速になり、キャリアに加えられるストレスが一層増大する今後の複写技術の傾向、あるいは、キャリア表面が平滑な場合に特にその傾向が顕著で

あり、上記従来技術に共通の問題点であった。

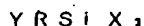
#### 目 的

この発明の目的は、シリコン樹脂含有の被覆層を有するキャリアにおいて、キャリア芯材と被覆層との接着力を高め、被覆層の剝離による現像剤の劣化を防止し、トナーのスベント化による劣化も生じない高耐久性現像剤用キャリアを提供することである。

#### 構 成

この発明は、表面にシリコン樹脂含有被覆層を有する表面被覆キャリアであって、キャリア芯材の表面にシランカップリング剤を含有する層が存在することを特徴とする静電潜像現像剤用キャリアである。

この発明でいうシランカップリング剤は一般的に下記の化学構造をもつ化合物である。



ただし、Xはけい素原子に結合している加水分解基でクロル基、アルコキシ基、アセト

キシ基、アルキルアミノ基、プロペノキシ基などがある。


Yは有機マトリックスと反応する有機官能基でビニル基、メタクリル基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基などがある。


Rは炭素数1〜20のアルキル基またはアルケニル基である。

このようにシランカップリング剤は一つの分子中に有機相と無機相の両方に反応し、化学的に結合する官能基をもった反応性の有機シリコンモノマーである。

この発明者等は、無機系のキャリア芯材に対してシリコン樹脂含有の被覆層を形成するにあたり、シランカップリング剤を作用させることにより、キャリア芯材に対する被覆層の接着強度が向上し、現像機械によって加えられる摩擦力、衝撃力、剪断力等に対しても被覆層の剝離が生じることがなく、安定したキャリアが得られることを見出した。

シランカップリング剤としては、例えば下記の表のものが挙げられる。

表		
番号	化学名および 化学構造式	最少被覆面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1.	$\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン $\text{Cl}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	394
2.	ビニルトリクロロシラン $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_2$	485
3.	ビニルトリエトキシシラン $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	411
4.	ビニルトリメトキシシラン $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	526
5.	ビニル・トリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	279
6.	$\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	316
7.	$\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン  - $\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	318

8.	$\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン  - $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	332
9.	$\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	399
10.	$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	354
11.	N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	353
12.	$\gamma$ -ユレイドプロピルトリエトキシシラン $\text{NH}_2\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	148

キャリア芯材としては従来のコーティングキャリアに使用されている芯材のうち無機質のものが選ばれる。

例えば、鉄、フェライト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、コバルト、銅、ガラス、砂等の金属や非金属があり、粒径は10~1000 $\mu$ 好ましくは30~500 $\mu$ である。

シリコーン樹脂含有の被覆材としては従来知られているシリコーン樹脂、従来キャリアの被覆に使用されている樹脂とシリコーン樹脂との混合物あるいは樹脂変性シリコーン等があげられる。

シランカップリング剤による処理方法は、キャリア芯材を直接シランカップリング剤で処理するか、被覆材料にシランカップリング剤を添加したものをを使って被覆処理をすればよい。両方法の組合せも可能である。

芯材をシランカップリング剤で直接処理する方法としてはスプレー法、スラリー法、浸漬法などがあり、処理に必要なシランカップ

リング剤の量Mはキャリア芯材の表面積とシランの最少被覆面積(前記表に記載の数値)により下記の数式によって決定する。

$$M = C \cdot S_0 / S_{\text{■}}$$

ただし、

C…キャリアの量(g)

$S_0$ …キャリア表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$S_{\text{■}}$ …シランの最少被覆面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )

本発明のキャリアとともに用いられるトナーとしては、従来から知られた方法で得られたものが用いられ、具体的には樹脂成分、通常可視像の形成に必要なカーボンブラック等の着色剤をよく混合し、熱ロールミルで凝縮した後、冷却、固化後、粉碎、分級して得られる。

キャリア並びにトナーの使用量としては、トナー粒子がキャリア粒子のシリコーン樹脂表面に付着してその表面積の30~90%を占める程度に両粒子を混合するのが好ましい。

以下本発明を実施例によって、具体的に説

明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

蒸留水 100ml にビニルトリエトキシシラン 0.3g を加えた水溶液を流動床型被覆装置を用いて 100 $\mu$ 酸化鉄粉 5kg に噴霧、乾燥した芯材にシリコン樹脂〔信越化学工業製 KR 250〕 1.5kg とトルエン 1.5kg の混合溶液を流動床型被覆装置を用いて被覆し、キャリアを得た。このキャリア 100重量部に対し、2.5重量部のトナー（リコー製タイプ 2500 トナー）を混合し、現像剤を製造した。

この現像剤により、複写機（リコー製 FT-7500）で 20 万枚のコピーをしたが、トナーの帯電量はほとんど変化なく、電子顕微鏡でキャリア表面を観察してもトナーのスベント化も生じていず、また被覆層の剥離も生じていなかった。

#### 比較例 1

ビニルトリエトキシシランで処理していな

部のトナー（リコー製タイプ 2500 トナー）を混合し、現像剤を製造した。

この現像剤を用いて、複写機（リコー製 FT-7500）で 20 万枚コピーをした。20 万枚後のコピーも初期と同様に良好な画像であり、帯電量も初期と同程度の値であった。

電子顕微鏡によりキャリア表面を観察してもトナーのスベント化はなく、また被覆層の剥離も生じていなかった。

#### 比較例 2

実施例 2 と同じ芯材に、上記実施例 2 の混合溶液の成分のうち  $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを含有せず、その他の成分は上記混合溶液と同じものを被覆し、キャリアを製造した。

このキャリアを用いて、実施例 2 と同じ条件で 20 万枚のコピーをしたが画像に地汚れが発生し、トナーの帯電量が低下していた。

電子顕微鏡により、トナーのスベント化は発生していなかったが、キャリアの被覆層の

い 100 $\mu$ の酸化鉄粉 5kg に、実施例 1 と同様の条件でシリコン樹脂（KR 250）を被覆し、キャリアをた。

このキャリアを用いて実施例 1 と同様にして現像剤を製造し、20 万枚のコピーをしたが画像に地肌汚れが発生し、トナーの帯電量が低下していた。

電子顕微鏡でキャリア表面を観察したところ、トナーのスベント化は観察されなかったが、一部の被覆層がキャリア芯材との接合面から剥離していた。

#### 実施例 2

アクリル樹脂変成シリコン樹脂〔信越化学工業製 KR-3093〕 50g をメチルエチルケトン 1 $\ell$  に溶解した後、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1g を添加し、ホモミキサーで 5 分間攪拌混合した混合溶液を流動床型被覆装置により 100 $\mu$ 酸化鉄粉 5kg に被覆し、キャリアとした。

このキャリア 100重量部に対し、2.5重量

部の剥離が生じていることが観察された。

#### 効 果

以上説明したように、この発明によればシランカップリング剤を用いることにより、キャリア芯材と被覆層との接合強度が高くなり、被覆層の剥離が生ぜず、しかも被覆層は表面張力が小さいのでトナーのスベント化も生じない高耐久性現像剤用キャリアが提供できる。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 小松 秀 岳  
代理人 弁理士 旭 宏